

(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-223082

(P2001-223082A)

(43) 公開日 平成13年6月17日 (2001.5.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	P I	バーコード (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 5 0	C 0 9 K 11/06	6 4 0 6 C 0 9 4
G 0 9 F 9/30	3 6 5	G 0 9 F 9/30	3 6 5 Z

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2000-30373 (P2000-30373)	(71) 出願人	000003150 東レ株式会社 東京都中央区日本橋區町2丁目2番1号 北館 大館
(22) 公開日	平成12年2月8日 (2000.2.8)	(72) 発明者	滋賀県大津市南(山)1丁目1番1号 東レ株式会社庶務事業部内 富永 剛 滋賀県大津市南(山)1丁目1番1号 東レ株式会社庶務事業部内 小嶺 亨 滋賀県大津市南(山)1丁目1番1号 東レ株式会社庶務事業部内

最終頁に続く

(54) 発明の名称 発光素子

(57) 要約

【課題】電気エネルギーの利用効率が高く、高輝度かつ高色純度の発光素子を提供する。

【解決手段】陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、該素子は少なくとも下記一般式(1)に示す化合物を含むことを特徴とする発光素子。

【化1】



(ここで、Aはペリノン誘導体、BはAに対する等方向配がA-B間またはB-B間の立体反発により制限されている置換基、nは1~4いずれかの自然数である。)

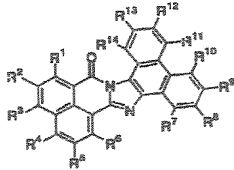
(71) 出願人	000003150 東レ株式会社 東京都中央区日本橋區町2丁目2番1号 北館 大館
(72) 発明者	滋賀県大津市南(山)1丁目1番1号 東レ株式会社庶務事業部内 富永 剛 滋賀県大津市南(山)1丁目1番1号 東レ株式会社庶務事業部内 小嶺 亨 滋賀県大津市南(山)1丁目1番1号 東レ株式会社庶務事業部内

最終頁に続く

【特許請求の範囲】

【請求項1】陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、該素子は少なくとも一般式(1)に示す化合物を含むことを特徴とする発光素子。

【化1】

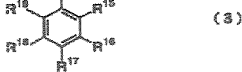


(2)

(ここで、R1~R14は同じでも異なっているいてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される縮合環および脂肪族環の中から選ばれる。但し、R9およびR10の少なくとも一つは前記Bである。)

【請求項3】前記Bが一般式(3)に示す骨格を有していることを特徴とする請求項2記載の発光素子。

【化3】



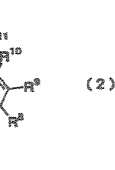
(3)

(ここで、R15~R18は同じでも異なっているいてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される縮合環および脂肪族環の中から選ばれる。但し、R15およびR18の少なくとも一つは

(ここで、Aはペリノン誘導体、BはAに対する等方向配がA-B間またはB-B間の立体反発により制限されている置換基、nは1~4いずれかの自然数である。)

【請求項2】前記ペリノン誘導体が一般式(2)で表されることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【化2】

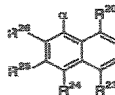


(2)

水素以外の上記の置換基であるか、隣接置換基との間に縮合環または脂肪族環を形成する。αは前記Aとの連結部位を示す。)

【請求項4】前記Bが一般式(4)に示す骨格を有していることを特徴とする請求項3記載の発光素子。

【化4】



(4)

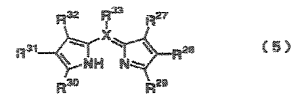
(ここで、R19~R24は同じでも異なっているいてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される縮合環および脂肪族環の中から選ばれる。αは前記Aとの連結部位を示す。)

【請求項5】発光ピーク波長が580nm以上720nm以下に発光し、少なくとも短光ピーク波長が580nm以上720nm以下の有機蛍光物質を含むことを特徴とする請求項1~4記載の発光素子。

【請求項6】前記有機蛍光物質が一般式(5)に示すビロメン骨格を有する化合物もしくはその金属錯体であることを特徴とする請求項5記載の発光素子。

【化5】

(3) 001-223082 (P2001-223082A)

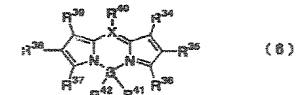


(5)

(ここで、R25~R30のうち少なくとも一つは芳香環を含むあるいは隣接置換基との間に縮合環を形成し、残りは水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される縮合環および脂肪族環の中から選ばれる。Xは炭素または窒素であるが、窒素の場合には上記R31は存在しない。金属錯体の金属は、ホウ素、ベリリウム、マグネシウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、白金から選ばれる少なくとも一種である。)

【請求項7】前記金属錯体が一般式(6)で表されることを特徴とする請求項6記載の発光素子。

【化6】



(6)

(ここで、R31~R36のうち少なくとも一つは芳香環を含むあるいは隣接置換基との間に縮合芳香環を形成し、残りは水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される縮合環および脂肪族環の中から選ばれる。R41およびR42は同じでも異なっているいてもよく、ハロゲン、水素、アルキル、アリール、複素環基から選ばれる。Xは炭素または窒素であるが、窒素の場合には上記R43は存在しない。)

【請求項8】前記ビロメン骨格を有する化合物もしくはその金属錯体がドーパント材料であることを特徴とする請求項6記載の発光素子。

【請求項9】発光物質が少なくとも発光材料と正孔輸送

材料および/または電子輸送材料とからなることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項10】発光物質が少なくとも正孔輸送層と発光層との複層構造を有することを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項11】陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極を順次層層することを特徴とする請求項10記載の発光素子。

【請求項12】マトリクスおよび/またはセグメント方式によって表示するディスプレイであることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気エネルギーを光に変換できる素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリヤ、標識、看板、電子写真機、光信号発生器などの分野に利用可能な発光素子に関する。

【0002】

【発明の技術】陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機発光体内で再結合する際に発光するという有機積層薄膜発光素子の研究が近年活発に行われている。この素子は、理想、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を添ふことによる多色発光が特徴であり注目を集めている。

【0003】この研究は、コグク社のC. W. Tan gらが有機積層薄膜素子が高輝度に発光することを示して以来 (Appl. Phys. Lett. 51 (12) 21, p. 913, (1987)、多くの研究機関が検討を行っている。コグク社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層であるトリズ (8-キノリノリノ) アルミニウム錯体、そして陰極としてMg: Agを順次設けたものであり、1.0V程度の駆動電圧で1000cd/m²の緑色発光が可能であった。現在の有機積層薄膜発光素子は、上記の素子構成要素の他に電子輸送層を設けているものと構成を変えているものもあるが、基本的にはコグク社の構成を踏襲している。

【0004】多色発光の中では緑色発光材料の研究が最も進んでおり、現在は赤色発光材料と青色発光材料において、耐久性に優れた十分な輝度と色純度特性を示すものが望まれ、特性向上を目指して鋭意研究がなされている。

【0005】赤色発光材料としては、ビス (ジイソプロピルフェニル) ペリレンなどのペリレン系、ペリレン系、ポリフイン系、Eu錯体 (Chem. Lett., 1267 (1991)) などが挙げられる。

【0006】また、赤色発光層の手法として、ホスト材料の中に微量の赤色発光材料をドーパントとして混入

させる方法も検討されている。ホスト材料としては、トリズ (8-キノリノリノ) アルミニウム錯体を始めとするキノリノール誘導体の金属錯体、ビス (10-ペンゾキノリノ) ベリリウム錯体、ジアリルジベンジエニル誘導体、スチルベン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体などがあげられ、その中にドーパントとして4- (ジアリルメチレン) -2-メチル-6- (p-ジメチルアミノスチル) -4-H-ピラン、金属フタロシアニン (Mg:Pc, Al:Pc:C1など) 化合物、スクアリウム化合物、ビオラントロン化合物を存在させることによって赤色発光を取り出している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来技術に用いられる発光材料 (ホスト材料、ドーパント材料) には、発光効率が高く消費電力が高いものや、耐久性が低く素子寿命の短いものが多く、また、溶液状態で強い蛍光強度を有しているも薄膜状態で温度消光やエシアレックスあるいはエシカイマ形成により蛍光強度が著しく減少し、発光素子に適用した際に高輝度発光が得られないものが多かった。

【0008】特に赤色発光材料 (ホスト材料およびドーパント材料) に関しては、色純度と輝度が両立したものが極めて少ないことが大きな問題であった。

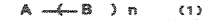
【0009】本発明は、かかる問題を解決し、電気エネルギーの利用効率が高く、高輝度かつ高色純度の発光素子を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、該素子は少なくとも下記一般式(1)に示す化合物を含むことを特徴とする発光素子である。

【0011】

【化7】



(ここで、Aはペリノン誘導体、BはAに対する等方向配がA-B間またはB-B間の立体反発により制限されている置換基、nは1~4いずれかの自然数である。)

【0013】

【発明の実施の形態】本発明において陽極は、光を取り出するために透明であれば酸化銅、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化亜鉛 (ITO) などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロリ、ポリアニンなどの導電性ポリマーなどに限定されるものでもよい。ITOガラスやネサガラスを用いることが特に望ましい。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば3

(4) 001-223082 (P2001-223082A)

0.0Ω/□以下のITO基板であれば素子電極として機能できるが、現在では1.0Ω/□程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせた任意に選ぶことができるが、通常100~300nmの間で用いられることが多い。また、ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を確保するのに十分な厚みがあればよいので、0.5mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少い方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、S1O2などのバリコートをしたソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用できる。ITO膜形成方法は、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

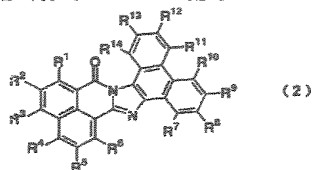
【0014】陰極は、電子を本有機物層に効率良く注入できる物質であれば特に限定されないが、一般に白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどがあげられるが、電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためにはリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムまたはこれら低仕事関数金属を含む合金が有効である。しかし、これらの低仕事関数金属は、一般に大気中で不安定であることが多く、例えば、有機層に微量のリチウムやマグネシウム (真空蒸着の膜厚計表示で1nm以下) をドーピングして安定性の高い電極を使用する方法が好ましい例として挙げることができるが、フッ化リチウムのような無機塩の使用も可能であることから特にこれらに限定されるものではない。更に電極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、そしてシリカ、チタニア、窒化チタニウムなどの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子などを積層することが好ましい例として挙げられる。これらの電極の作製法も抵抗値、電子線ビーム、スパッタリング、イオンレーティング、コーティングなど導通を取ることができれば特に制限されない。

【0015】本発明における発光物質とは、1) 正孔輸送層/発光層、2) 正孔輸送層/発光層、3) 正孔輸送層/発光層/電子輸送層、4) 正孔輸送層/発光層/正孔阻止層、5) 正孔輸送層/発光層/正孔阻止層/電子輸送層、6) 発光層/正孔阻止層/電子輸送層、7) 以上の組合せを層を層に混合した形態のいずれであってもよい。即ち、素子構成としては、上記1)~6) の多層積層構造の他に7) のように発光材料単層または発光材料と正孔輸送材料や電子輸送材料を含む層を一層設けるだけであってもよい。さらに、本発明における発光物質は自ら発光するもの、その発光を助けるもののいずれにも該当し、発光に関与している化合物、層などを指

すものである。

【0016】正孔輸送層は正孔輸送性物質単独または二種類以上の物質を複層、混合するか正孔輸送性物質と高分子結着剤の混合物により形成され、正孔輸送性物質としてはN、N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン、N,N'-ジナフthalen-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール)またはビス(N-アリルカルバゾール)類、ピラゾリン誘導体、ステルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体、ポルフィン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好ましいが、素子作製に必要な薄膜を形成し、隔層から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されるものではない。

【0017】発光層は発光材料(ホスト材料、ドーパント材料)により形成され、これはホスト材料とドーパント材料との混合物であっても、ホスト材料単独であっても、いずれでもよい。ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の組み合わせであっても、いずれでもよい。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いづれであってもよい。ドーパント材料は複層されていても、分散されていても、いづれであってもよい。



(2)

【0024】ここで、R¹〜R¹⁴は同じでも異なっているが、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルケン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、カルバミル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキシル基、隣接置換基との間に形成される縮合環および脂肪族環の中から選ばれる。但し、R²およびR³の少なくとも一つは前記Bである。

【0018】発光材料としては下記一般式(1)に示す化合物が高精度発光を得るために好適に用いられる。

【0019】

【化8】



【0020】ここで、Aはペリノン誘導体、BはAに対する等方向回転がA-B間またはB-B間の立体反発により制限されている置換基、nは1〜4いづれかの自然数である。

【0021】一般式(1)のBは、一般式(1)のAの蛍光特性を薄膜状態において保持し、発光素子において高精度発光させる役割を担う置換基である。すなわちBは、Aに対する等方向回転がA-B間またはB-B間の立体反発により制限されてしまう置換基を形成しているため、薄膜状態において励起エネルギーを置換基の回転により熱失活させてしまう電率を減少させ、発光量子収率が低下することを防ぐ。また、BはAに対してねじれるために発光材料分子どうしのスタッキングを防ぎ、過度消光やエキサイプレックスあるいはエキサイマー形成を抑制することができる。これらの結果、発光素子において高精度かつ高色純度の発光を得ることができる。この等方向回転が制限されていることは、分子模型や分子計算で容易に確認することができる。

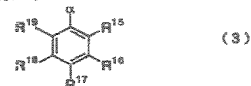
【0022】上記ペリノン誘導体としては下記一般式(2)に示す化合物が好適に用いられる。

【化9】

【0025】これらの置換基の内、アルキル基とは例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、シクロアルキル基とは例えばシクロプロピル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの飽和脂環式炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、アラルキル基とは例えばベンジル基、フェニルエチル基などの脂肪族炭化水素を介した芳香族炭化水素基を示し、脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素はいずれも無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルケニル基とは例えばビニル基、アリル基、ペンタジエニル基などの二重結合

を含む飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、シクロアルケニル基とは例えばシクロペンチル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセン基などの二重結合を含む不飽和脂環式炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルキニル基とは例えばエチニル基などの三重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、アラルキニル基とは例えばフェニルエチニル基などのエーテル結合を介した脂肪族炭化水素基を示し、脂肪族炭化水素基は無置換でも置換されていてもかまわない。また、アリールエーテル基とは例えばフェニルエーテル基などのエーテル結合を介した芳香族炭化水素基を示し、芳香族炭化水素基は無置換でも置換されていてもかまわない。また、アリールチオエーテル基とはアリールエーテル基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。また、アリール基とは例えばフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、ビレニル基などの芳香族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、複素環基とは例えばフリル基、チエニル基、オキサフリル基、ピリジル基、キノリン基、カルバゾリル基などの炭素以外の原子を有する環状構造基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。ハロゲンとはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示す。ハロアルケン、ハロアルケン、ハロアルキンとは例えばトリフルオロメチル基などの、前述のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基の一部あるいは全部が、前述のハロゲンで置換されたものを示し、残りの部分は無置換でも置換されていてもかまわない。アルデヒド基、カルボニル基、エステル基、カルバミル基、アミノ基には脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環などで置換されたものも含み、さらに脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環は無置換でも置換されていてもかまわない。シリル基とは例えばトリメチルシリル基などのケイ素化合物基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。シロキシル基とは例えばトリメチルシロキシル基などのエーテル結合を介したケイ素化合物基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。隣接置換基との間に形成される縮合環または脂肪族環は無置換でも置換されていてもかまわない。【0026】上記等方向回転がA-B間またはB-B間いづれの立体反発によって制限されているが、より高精度発光を得るためにはA-B間の立体反発により制限されている方が好ましい。このような効果を有するBとして、下記一般式(3)に示す骨格を有している置換基が好適に用いられる。【0027】

【化10】



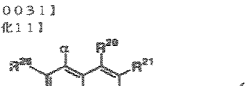
(3)

【0028】ここで、R¹⁵〜R¹⁸は同じでも異なっているが、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルケン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、カルバミル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキシル基、隣接置換基との間に形成される縮合環および脂肪族環の中から選ばれる。但し、R¹⁵およびR¹⁶の少なくとも一つは水素以外の上記の置換基であるが、隣接置換基との間に縮合環または脂肪族環を形成する。αは前記Aとの連結部位を示す。

【0029】一般式(3)のR¹⁵およびR¹⁶の少なくとも一つは水素以外の上記の置換基であるが、隣接置換基との間に縮合環または脂肪族環を形成するため、上記Aとの間に立体反発が生じ、BのAに対する等方向回転が制限される。

【0030】さらに、安定して高精度発光を得るためには、上記R¹⁷およびR¹⁸の少なくとも一つが隣接置換基との間に縮合環を形成した方が阻害性に優れるためより好ましい。したがって前記Bとして、下記一般式(4)に示す骨格を有している置換基が好適に用いられる。

【化11】

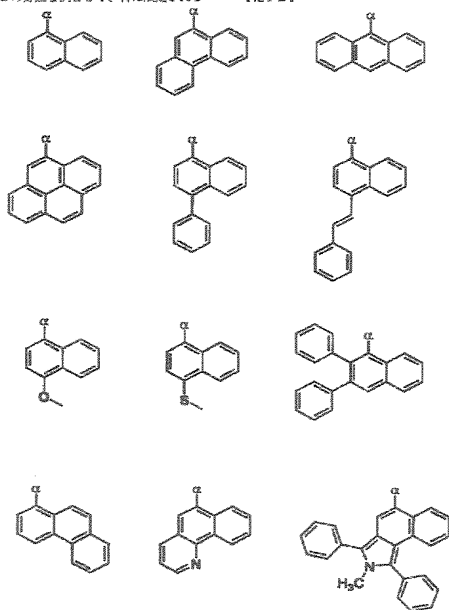


(4)

【0032】ここで、R¹⁹〜R²²は同じでも異なっているが、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルケン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシル基、エステル基、カルバミル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキシル基、隣接置換基との間に形成される縮合環および脂肪族環の中から選ばれる。但し、R¹⁹およびR²⁰の少なくとも一つは前記Bである。

脂肪族環の中から選ばれる。αは前記Aとの連結部位を示す。これらの置換基の説明は上述したものと同じである。

【0033】上記Bの好適な例として、特に限定される

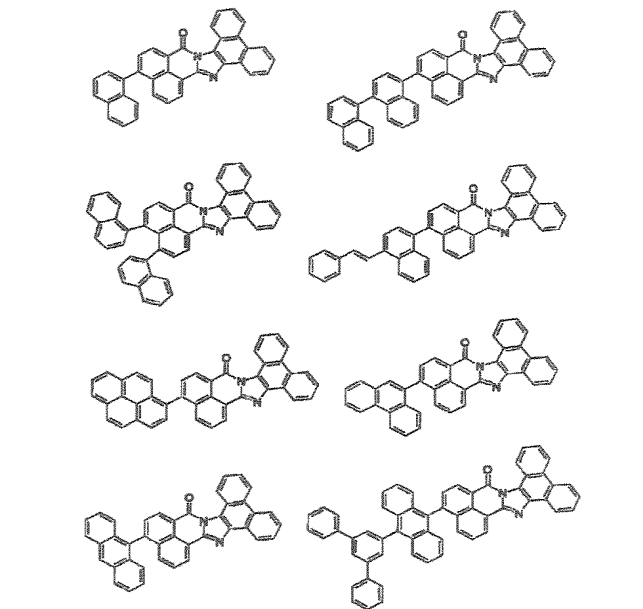


(12)

【0035】また、上記一般式(4)に示した置換基を有する前記ペリノン誘導体の好適な例として、特に限定されるものではないが、具体的に下記のような構造が挙げられる。

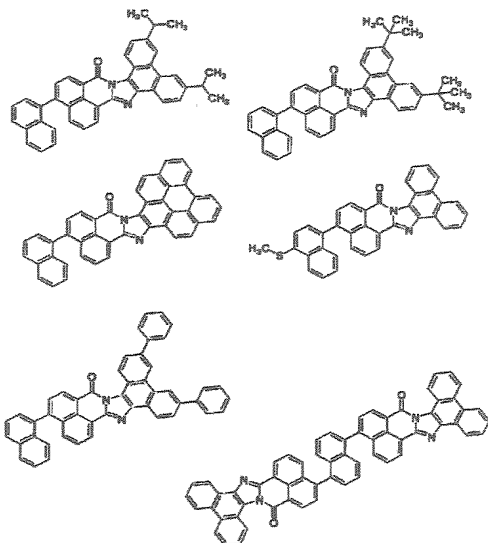
【0036】

【化13】



(13)

(14)

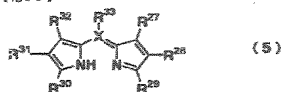


【0038】本発明の発光材料は赤色発光材料として好適に用いることができ、この赤色発光を得るためには、発光物質が、蛍光ピーク波長が580nm以上720nm以下の有機蛍光物質を含むことが好ましい。具体的には従来から知られている、ビス(ジイソプロピルフェニル)ペリレンテトラカルボン酸イミドなどのナフタリイミド誘導体、ペリノン誘導体、アセチルアセトンやベンゾイルアセトンとフェナントロリンなどを配位子とするEu錯体などの希土類錯体、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピランやその類縁体、マグネシウムフタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニンなどの金属フタロシアニン誘導体、ローグミン化合物、デアザフラビン誘導体、クマリン誘導体、オキサジン化合物などを用いることが出来るが特にこれらに限定されるものではない。

【0039】高色純度の赤色発光を得るために、前記有

機蛍光物質として下記一般式(5)に示すピロメテン骨格を有する化合物もしくはその金属錯体を好適に用いることができる。

【0040】
【化15】

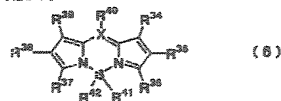


【0041】ここで、R27~R33のうち少なくとも一つは芳香環を含むかあるいは隣接置換基との間に縮合環を形成し、残りは水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエー

テル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される縮合環および脂肪族環の中から選ばれる。Xは炭素または窒素であるが、窒素の場合には上記R23は存在しない。金属錯体の金属は、ホウ素、ベリリウム、マグネシウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、白金から選ばれる少なくとも一種である。これらの置換基の説明は上述したものと同一である。

【0042】さらに、高輝度特性を得るためには、蛍光量子収率が高いものがより好ましい。そこで、前記ピロメテン骨格を有する化合物の金属錯体として、下記一般式(6)で表される化合物をより好適に用いることができる。

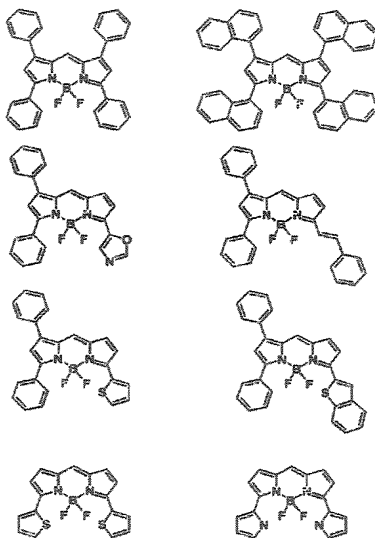
【0043】
【化16】



【0044】ここで、R34~R41のうち少なくとも一つは芳香環を含むかあるいは隣接置換基との間に縮合環を形成し、残りは水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される縮合環および脂肪族環の中から選ばれる。R41およびR42は同じでも異なってもよく、ハロゲン、水素、アルキル、アリール、複素環基から選ばれる。Xは炭素または窒素であるが、窒素の場合には上記R43は存在しない。これらの置換基の説明は上述したものと同一である。

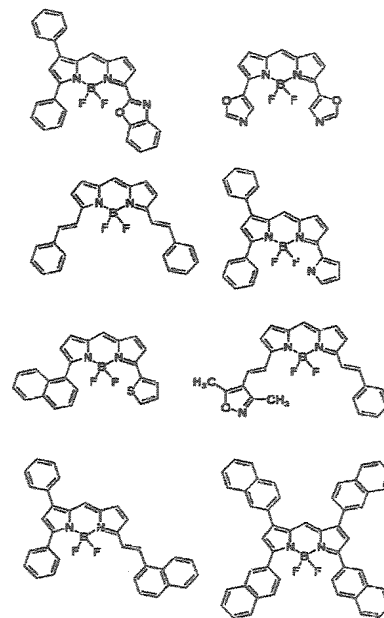
【0045】上記ピロメテン骨格を有する化合物の金属錯体の好適な例として、特に限定されるものではないが、具体的には下記のような構造が挙げられる。

【0046】
【化17】



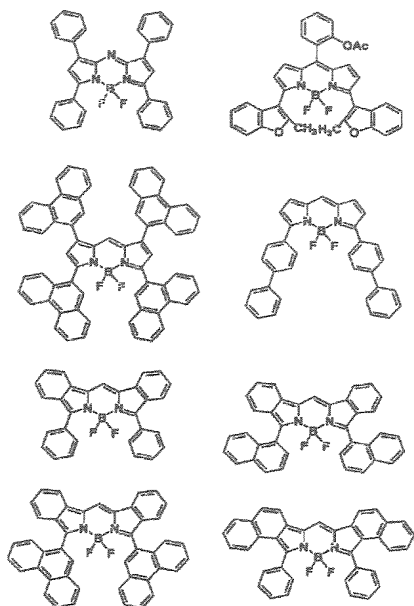
【0047】

【化18】



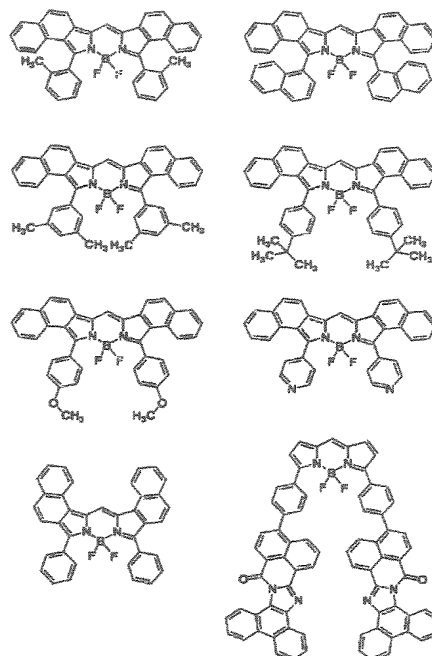
【0048】

【化19】



【0049】

【化20】



【0050】上記ペリノン誘導体とピロメテン骨格を有する化合物もしくはその金属錯体は、いずれもドーパント材料としてもホスト材料としても使用することができるが、ピロメテン骨格を有する化合物もしくはその金属錯体は濃度消光しやすい化合物のため、ドーパント材料として用いることがより好ましい。

【0051】ドーピング量は、通常多すぎると濃度消光現象が起きるため、通常ホスト材料に対して10重量%以下で用いることが好ましく、更に好ましくは2%以下である。ドーピング方法としては、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予

め混合してから同時に蒸着しても良い。また、前記ピロメテン骨格を有する化合物もしくはその金属錯体は、極めて微量でも発光することから微量の前記ピロメテン骨格を有する化合物もしくはその金属錯体をホスト材料にサンドイッチ状に挟んで使用することも可能である。この場合、一層でも二層以上ホスト材料と積層しても良い。

【0052】また、発光材料に添加するドーパント材料は、前記ピロメテン骨格を有する化合物もしくはその金属錯体一種のみに限る必要はなく、本発明の化合物を複数混合して用いたり、既知のドーパント材料の一種類以

上を本発明の化合物と混合して用いてもよい。
【0053】本発明における電子輸送性材料としては、電界を与えられた電極間において負極からの電子を効率良く輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として、トリス(8-キノリノール)アルミニウム錯体に代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、フラボノール金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフグレン、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルグジン誘導体、ビスチリル誘導体、ヒラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、シロール誘導体、キノキサリン誘導体などが挙げられるが特に限定されるものではない。これらの電子輸送材料は単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と積層または混合して使用しても構わない。

【0054】正孔阻止層は正孔阻止性物質単または二種類以上の物質を積層、混合することにより形成され、正孔阻止性物質としてはフェナントロリン誘導体、シロール誘導体、キノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体などが好ましいが、正孔が電極間から素子外部に流れ出てしまい発光効率が低下することを防止することができる化合物であれば特に限定されるものではない。

【0055】以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層、正孔阻止層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ(4-ビニルカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エポキシ樹脂、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0056】発光物質の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子層法、コーティング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特に適当で好ましい。層の厚みは、発光物質の抵抗値にもよるので限定することではあるが、1~100nmの厚みから選ばれる。

【0057】綺麗な赤色表示を行わせるためには、発光スペクトルのピーク波長が580nm以上720nm以下、より好ましくは600nm以上700nm以下の範

囲内であり、半値幅が100nm以下であることが重要である。発光スペクトルは、できるだけ単一ピークであることが好ましいが、場合によっては他のピークとの重なりによって複数の極大点を有したり、ピークの肩が現れることもある。本発明において、ピーク波長とは発光中心波長に値する主ピークの波長であり、半値幅とはこれらピーク全体において発光中心波長の半分のところのピーク幅であると定義している。

【0058】電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電圧値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるようにするべきである。

【0059】本発明におけるマトリクスとは、表示のための画素が格子状に配置されたものをいい、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状、サイズは用途によって決まる。例えばパソコン、モニター、テレビの画素および文字表示には、通常一辺が300μm以下の四角形の画素が用いられるし、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、青、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的にはデルタタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリクスの駆動方法としては、線順次駆動方法とアクティブマトリクスのどちらでもよい。線順次駆動の方が製造が簡単であるという利点があるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリクスの方が優れる場合があるため、これも用途によって使い分けることが必要である。

【0060】本発明におけるセグメントタイプとは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、決められた画素を発光させることになる。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電圧計測器などの動作状態表示、自動車のパネル表示などがあげられる。そして、前記マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存しているもよい。

【0061】また本発明の発光素子はバックライトとしても好適に用いることができる。バックライトとは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ機器、自動車パネル、表示板、標識などに使用される。特に液晶表示装置、中でも薄型化が課題となっているパソコン用途のバックライトとしては、従来方式のものが増大し、導光板からなるため薄型化が困難であることを考えるに本発明におけるバックライトは、薄型、軽量が特徴になる。

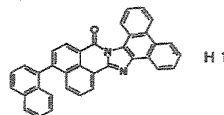
【0062】
【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を

説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0063】実施例1
ITO透明導電膜を150nm増成させたガラス基板(旭硝子(株)製、15Ω/□、電子ビーム蒸着品)を30×40mmに切断、エッチングを行った。得られた基板をアセトン、"セミコリン"56で各々15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-Oゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が1×10⁻⁶Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔輸送材料としてN,N'-ジフェニル-N,N'-bis(3-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)を50nmの厚さに蒸着し、正孔輸送層を形成した。次に発光材料として下記に示すH1を50nmの厚さに蒸着し、発光層を形成した。次にリチウムを0.5nm、銀を150nm蒸着して陰極を形成し、5×5mm角の素子を作製した。

【0064】

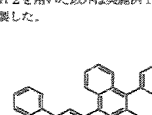
【化21】



【0065】この発光素子の発光ピーク波長は574nmであり、最高輝度が2280cd/m²の高輝度発光が得られた。

【0066】実施例2
発光材料として下記に示すH2を用いた以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。

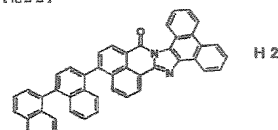
【化22】



【0074】この発光素子の発光ピーク波長は595nmであり、最高輝度が3870cd/m²の高輝度発光が得られた。

【0075】実施例5
発光材料として下記に示すH5を用いた以外は実施例1

【0067】
【化22】

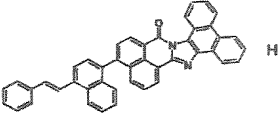


【0068】この発光素子の発光ピーク波長は583nmであり、最高輝度が2950cd/m²の高輝度発光が得られた。

【0069】実施例3
発光材料として下記に示すH3を用いた以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。

【0070】

【化23】



【0071】この発光素子の発光ピーク波長は594nmであり、最高輝度が2730cd/m²の高輝度発光が得られた。

【0072】実施例4
発光材料として下記に示すH4を用いた以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。

【0073】

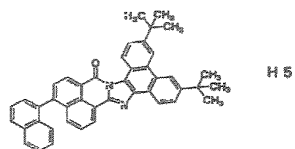
【化24】



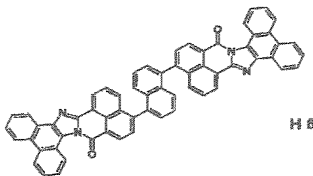
と同様にして発光素子を作製した。

【0076】

【化25】



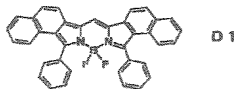
【0077】この発光素子の発光ピーク波長は573 nmであり、最高輝度が3150 cd/m²の高輝度発光が得られた。
 【0078】実施例6
 発光材料として下記に示すH6を用いた以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。
 【0079】
 【化26】



【0080】この発光素子の発光ピーク波長は584 nmであり、最高輝度が4490 cd/m²の高輝度発光が得られた。

【0081】実施例7
 正孔輸送層を形成した後に、ホスト材料として前記H1を、ドーパント材料として下記に示すD1（ジクロロメタン溶液中の蛍光ピーク波長は645 nm）を用いて、ドーパント材料の濃度が0.35 wt%になるように25 nmの厚さに共蒸着して発光層を形成し、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントリンを25 nmの厚さに蒸着して電子輸送層を形成し、最後に陰極を形成した以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。

【0082】
 【化27】

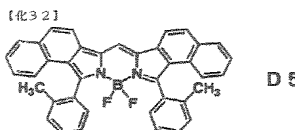


【0083】この発光素子からは、発光ピーク波長が638 nm、最高輝度が4540 cd/m²の高輝度かつ高色純度の赤色発光が得られた。

【0084】実施例8
 ホスト材料として前記H5を用い、ドーパント材料の濃度を0.47 wt%とした以外は実施例7と同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光ピーク波長が636 nm、最高輝度が5200 cd/m²の高輝度かつ高色純度の赤色発光が得られた。

【0085】実施例9
 ホスト材料として前記H3を、ドーパント材料として前記D1を用いて、ドーパント材料の濃度が0.3 wt%になるように15 nmの厚さに共蒸着し、次にホスト材料を35 nmの厚さに蒸着して発光層を形成した以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光ピーク波長が638 nm、最高輝度が3600 cd/m²の高輝度かつ高色純度の赤色発光が得られた。

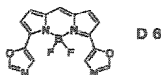
【0086】実施例10
 正孔輸送材料として下記に示すHTM1を、ホスト材料として前記H4を用い、ドーパント材料の濃度を0.39 wt%、発光層と電子輸送層の厚さをそれぞれ20 nmと30 nmとした以外は実施例7と同様にして発光素子を作製した。
 【0087】
 【化28】



【0102】この発光素子からは、発光ピーク波長が624 nm、最高輝度が3160 cd/m²の高輝度かつ高色純度の赤色発光が得られた。

【0103】実施例17
 ドーパント材料として下記に示すD6（ジクロロメタン溶液中の蛍光ピーク波長は615 nm）を用い、ドーパント材料の濃度を0.27 wt%とした以外は実施例16と同様にして発光素子を作製した。

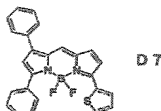
【0104】
 【化33】



【0105】この発光素子からは、発光ピーク波長が621 nmの高色純度の赤色発光が得られた。

【0106】実施例18
 ドーパント材料として下記に示すD7（ジクロロメタン溶液中の蛍光ピーク波長は620 nm）を用い、ドーパント材料の濃度を0.32 wt%とした以外は実施例16と同様にして発光素子を作製した。

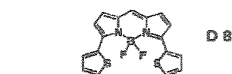
【0107】
 【化34】



【0108】この発光素子からは、発光ピーク波長が627 nmの高色純度の赤色発光が得られた。

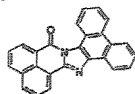
【0109】実施例19
 ドーパント材料として下記に示すD8（ジクロロメタン溶液中の蛍光ピーク波長は640 nm）を用い、ドーパント材料の濃度を0.46 wt%とした以外は実施例16と同様にして発光素子を作製した。

【0110】
 【化35】



【0111】この発光素子からは、発光ピーク波長が647 nmの高色純度の赤色発光が得られた。

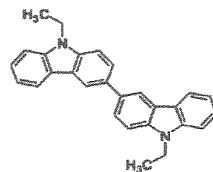
【0112】比較例1
 発光材料として下記に示すH7を用いた以外は実施例1と同様にして発光素子を作製した。
 【0113】
 【化36】



【0114】この発光素子からは、発光ピーク波長が580 nm、最高輝度が550 cd/m²の低輝度な発光しか得られなかった。

【0115】比較例2
 ホスト材料として前記H7を用いた以外は実施例7と同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光ピーク波長が638 nm、最高輝度が110 cd/m²の低輝度な赤色発光しか得られなかった。

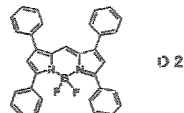
【0116】実施例20
 ITO透明導電膜を150 nm堆積させたガラス基板（旭硝子（株）製、15Ω/□、電子ビーム黒着品）を30×40 mmに切断、フォトリソグラフィ法によって300 μmピッチ（残り幅270 μm）×32本のストライプ状にパターン加工した。ITOストライプの長辺方向片側は外部との電気的接続を容易にするために、2.7 mmピッチ（開口部幅80 μm）まで広がっている。得られた基板をアセトン、セミコクリン56で各々15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が5×10⁻⁴ Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず前記TPDを100 nm蒸着した。次にホスト材料として前記H1を、ドーパント材料として前記D4を用いて、ドーパントが1 wt%になるように50 nmの厚さに共蒸着し、ホスト材料を50 nmの厚さに積層した。次に厚さ50 μmのコパール板にウェットエッチングによって16本の250 μmの開口部（残り幅50 μm、300 μmピッチに相当）を設けたマスクを、真空中でITOストライプに直交するようにマスク交換し、マスクとITO基板が密着するように裏面から磁石



【0088】この発光素子からは、発光ピーク波長が635 nmの高色純度の赤色発光が得られた。

【0089】実施例11
 ホスト材料として前記H5を、ドーパント材料として下記に示すD2（ジクロロメタン溶液中の蛍光ピーク波長は609 nm）を用い、ドーパント材料の濃度を0.55 wt%、発光層と電子輸送層の厚さをそれぞれ15 nmと40 nmとした以外は実施例10と同様にして発光素子を作製した。

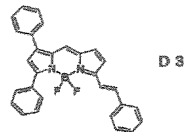
【0090】
 【化29】



【0091】この発光素子からは、発光ピーク波長が612 nm、最高輝度が5330 cd/m²の高輝度かつ高色純度の赤色発光が得られた。

【0092】実施例12
 ドーパント材料として下記に示すD3（ジクロロメタン溶液中の蛍光ピーク波長は623 nm）を用いた以外は実施例11と同様にして発光素子を作製した。

【0093】
 【化30】

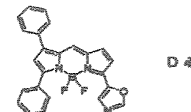


【0094】この発光素子からは、発光ピーク波長が628 nm、最高輝度が4890 cd/m²の高輝度かつ高色純度の赤色発光が得られた。

【0095】実施例13

ドーパント材料として下記に示すD4（ジクロロメタン溶液中の蛍光ピーク波長は611 nm）を用い、ドーパント材料の濃度を0.38 wt%とした以外は実施例7と同様にして発光素子を作製した。

【0096】
 【化31】



【0097】この発光素子からは、発光ピーク波長が613 nm、最高輝度が4740 cd/m²の高輝度かつ高色純度の赤色発光が得られた。

【0098】実施例14
 ホスト材料として前記H5を用い、ドーパント材料の濃度を0.51 wt%とした以外は実施例13と同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光ピーク波長が613 nm、最高輝度が6170 cd/m²の高輝度かつ高色純度の赤色発光が得られた。

【0099】実施例15
 正孔輸送材料として前記HTM1を、ホスト材料として前記H5を、ドーパント材料として前記D4を用い、ドーパント材料の濃度を0.38 wt%とした以外は実施例9と同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光ピーク波長が612 nm、最高輝度が6280 cd/m²の高輝度かつ高色純度の赤色発光が得られた。

【0100】実施例16
 ホスト材料として前記H5を、ドーパント材料として下記に示すD5（ジクロロメタン溶液中の蛍光ピーク波長は621 nm）を用いて、ドーパント材料の濃度が0.3 wt%になるように15 nmの厚さに共蒸着し、ホスト材料を30 nm蒸着して発光層を形成し、電子輸送層の厚さを5 nmとし、銀の代わりにアルミニウムを用いた以外は実施例7と同様にして発光素子を作製した。

【0101】

で固定した。そしてマグネシウムを50 nm、アルミニウムを150 nm蒸着して32×16ドットマトリクス素子を作製した。本素子をマトリクス駆動させたところ、クロストークなく文字表示できた。

【0117】
 【発明の効果】本発明は、電気エネルギーの利用効率が高く、高輝度かつ高色純度の発光素子を提供できるものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 3K07 AB02 AB03 AB04 AB17 BA06
 CA01 CB01 CB03 DA00 DB03
 EB00 FA01
 SC094 AN08 AA10 AH60 BA27 CA19
 EA05 EB02 HA05 HA06 HA08

